

カーボンナノチューブ探針を用いた 高アスペクト比ナノスケール穴加工法の開発

Development of Fabricating Method of Nanoscale Pit with High Aspect Ratio Using Carbon Nanotube Probe

松室昭仁[†], 高木誠[†]
A. Matsumuro[†] and M. Takagi[†]

Fabrication of a high aspect ratio nanoelectromechanical systems (NEMs) and nanodevices is an indispensable challenge as microelectromechanical systems shrink towards the nanoscale. Here, we focus our attention on a fabrication technique that makes use of the scanning tunneling microscope. Additionally, we tried to establish a fabricating method for a nanoscale pit with a high aspect ratio by using carbon nanotube (CNT) as the probe. The nanostructures produced were Au thin films on mica substrates that were prepared by magnetron sputtering. The results of our experiment show that a threshold value exists for the fabrication of the pits between 1 V and 2 V. The depth and diameter of the pit increased with the increase in the bias voltage and tunnel current, respectively. Consequently, a bias voltage of 3 V and tunnel current of 4 nA were found to be the optimum conditions for a high aspect ratio nanoscale pit fabrication up to 4.5. In changing the fabricating time, depth of the pit increased with the increase in fabricating time, with a little change in the diameter of the pit. This demonstrates that CNT probes can be useful for fabricating structures without changing the diameter of nanoscale CNT probe.

1. 緒言

加工技術の目覚ましい発展により加工スケールは飛躍的に微細化の道を辿ってきた。さらに、ナノデバイスやナノマシンに代表される三次元ナノ構造体の作製が期待されている。しかし、その実現には所望の領域を、数ナノメートル～数十ナノメートルの加工スケールかつ高アスペクト比で加工可能な技術が必須である。しかし、従来の微細加工技術の中でも代表的な手法であるフォトリソグラフィは、確立した手法ゆえ位置制御は容易で、高アスペクト比加工についても放射光など¹⁾²⁾により近年可能となってきたが、50 nm以下の加工寸法を得ることが原理上困難である。また、容易に三次元ナノ構造体を作製できる手法としてポーラスアルミナに代表される自己組織化³⁾があるが、材質や形成される構造に制約を受けるほか、溶液中や基板上に任意に析出するため、場所の制御や構造体の配置が困難である。

一方、走査型トンネル顕微鏡 (STM)⁴⁾ や原子間力顕微鏡 (AFM)⁵⁾ に代表される走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、高精度な位置決め性能を持ち、試料表面を原子レベルで観察できる。さらに、これらの機能を利用したナノスケール加工が試みられている。その中で電界研磨により作製されたタングステン探針を用いた STM 加工は、一原子操作⁶⁾⁷⁾ を行う究極の超微細加工から、数十ナノメートルの加工^{8)~11)} まで可能なことから、従来の微細加工技術では困難なスケールの加工手法として期待され、多くの研究報告がなされている。しかし、STM 加工は、その原理について未だ明確になっていない。加工形態も直径数十ナノメートル、深さ、高さとも数ナノメートルの穴もしくは

は盛り上がり加工に関するもので、高アスペクト比加工は実現されていない。

従って、これまでの方法ではナノシステム実現のための要請を満足する加工は困難であり、高い三次元自由度を有するナノスケール構造体を作製するためには新たな加工手法の開発が必要となる。

そこで本研究では、原子分解能の位置決め性能を有し、トンネル電流による量子力学的効果を利用した凹凸加工が可能な STM に、加工用探針として直径 1 ~ 50 nm、長さ 1 μm 以上、アスペクト比数十 ~ 数千とナノメータサイズかつ高アスペクト比を有するカーボンナノチューブ¹²⁾ を用いることにより、高アスペクト比加工法の開発を行った。

本報告では、自作のカーボンナノチューブ探針を用いて、高アスペクト比ナノスケール穴加工法の確立を行うため、加工条件 (バイアス電圧、トンネル電流、加工時間) と加工形態 (加工深さ、穴径) の相関を明らかにした。また、これらの関係により、高アスペクト比加工の最適条件を検討した。

1. 実験方法

2.1 加工システム

概略図を図 1 に示す。STM は市販の SPM (Topo Metrix 社製, explorer) に STM スキャナ (Thermo Microscopes 社製, No.5370-00) を装備し、加工用探針はタングステン探針にカーボンナノチューブを取り付けたものを使用した。

[†] 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

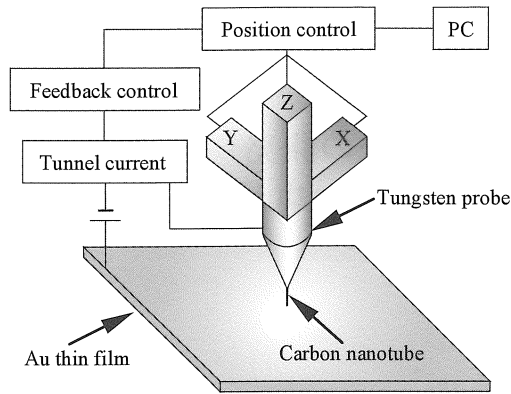


Fig.1 Schematic diagram of pit fabricating

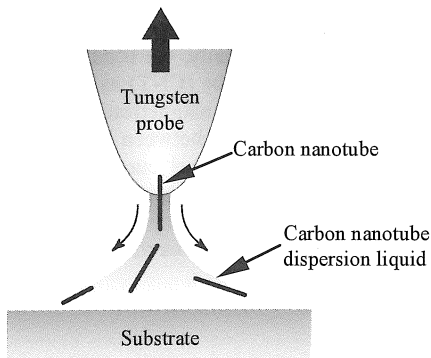


Fig.2 Schematic diagram of carbon nanotube probe processing

2.2 カーボンナノチューブ探針の作製

カーボンナノチューブ探針は、 $\phi 0.3$ mm のタングステン線材を、NaOH 水溶液中で電界研磨により先端を尖鋭化し、図 2 に示すように、タングステン探針とカーボンナノチューブ分散液間に 14 V の電圧を印加した状態で、分散液に探針先端を浸けて、引き上げることで作製した¹³⁾。取り付けたカーボンナノチューブは図 3 の透過型電子顕微鏡(TEM)像で示すように、直径 20 ~ 30 nm、先端閉口の多層カーボンナノチューブ(Bucky USA 社製, BU-200)で、取り付け後の有効長が 300 nm 以上あるものを用いた。なお、カーボンナノチューブ探針を加工に使用するため、探針とカーボンナノチューブの接触部分に電子線で炭素膜被覆を行い接合強度を確保した。その際の加速電圧は 15 kV で、5 分間程度の照射を行った。図 4 に作製された探針の一例を走査型電子顕微鏡(SEM)像にて示す。

2.3 加工試料

被加工材は大気中でも表面性状の変化が無い Au を、原子オーダーで平滑な面を持つマイカ上に、マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は雰囲気圧 11 Pa、スパッタ電流 30 mA、成膜時間 1500 s で、表面形状測定装置から膜厚 500 nm、SPM プログラムから 3 μ m 四方の平均粒径および Ra をそれぞれ 70 nm および 5 nm と算出した(図 5)。なお、基板のマイカは大気に曝されることによる水分の吸着や他のコンタミネーションの付着が懸念されるため、成膜直前に劈開させた。この Au 薄膜の X 線回折による分析の結果、何れの薄膜にお

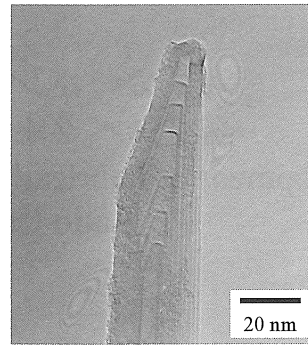


Fig.3 TEM image of multi-wall carbon nanotube

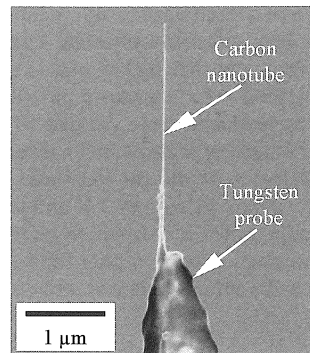


Fig.4 SEM image of carbon nanotube probe

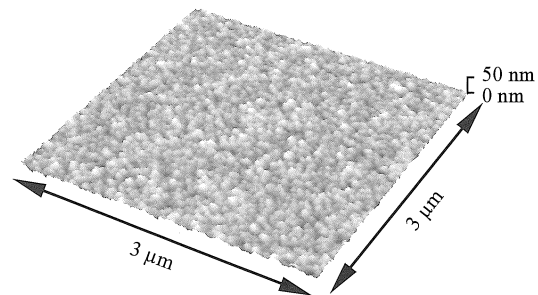


Fig.5 STM image of Au thin film deposited on mica

Table 1 Fabricating conditions

Bias voltage (V)	1 ~ 5
Tunnel current (nA)	1 ~ 8
Fabricating time (s)	10 ~ 90

いてもマイカの他に Au の(111), (200), (220)のピークが見られ、その強度比からランダム配向の多結晶薄膜であった。

2.4 加工条件および加工形状の評価法

加工は大気圧、室温、湿度 50 ~ 60 % のもとで行い、加工時は探針を試料上の一点にアプローチ完了の状態(バイアス電圧 300 mV, トンネル電流 1 nA)で固定し、Z 軸のピエゾに印加する電圧をフィードバック制御する電流一定モードを用いて、バイアス電圧、トンネル電流および加工時間をそれぞれ変化させて穴加工を行った。

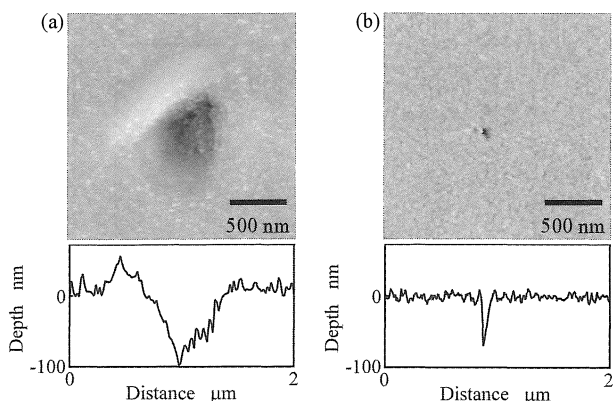


Fig.6 STM images of pit fabricated by (a) tungsten probe and (b) carbon nanotube probe

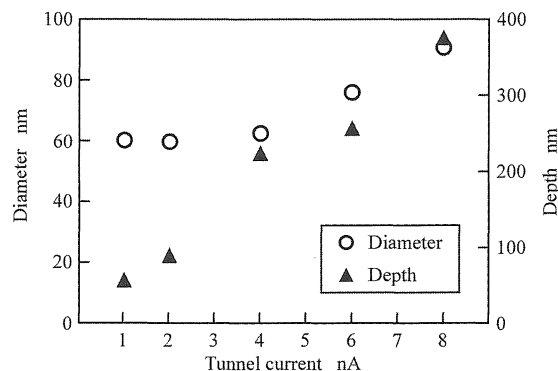


Fig.9 Diameter and depth of pit as a function of tunnel current (bias voltage: 3 V, fabricating time: 60 s)

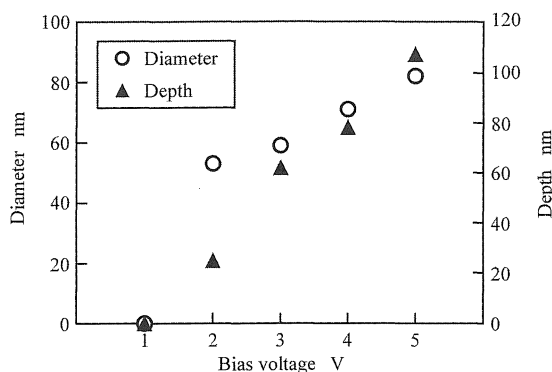


Fig.7 Diameter and depth of pit as a function of bias voltage (tunnel current: 2 nA, fabricating time: 60 s)

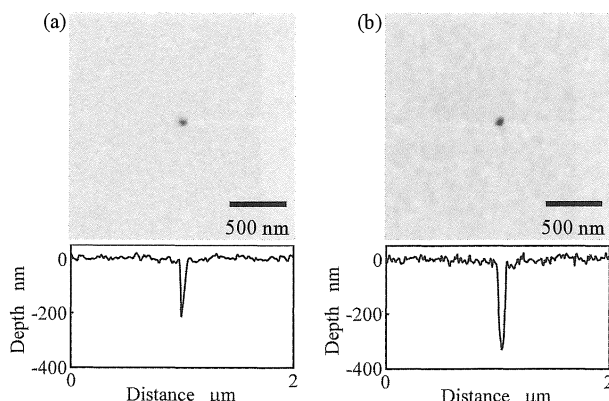


Fig.10 STM images of pit in tunnel current of (a) 4 nA and (b) 8 nA (bias voltage: 3 V, fabricating time: 60 s)

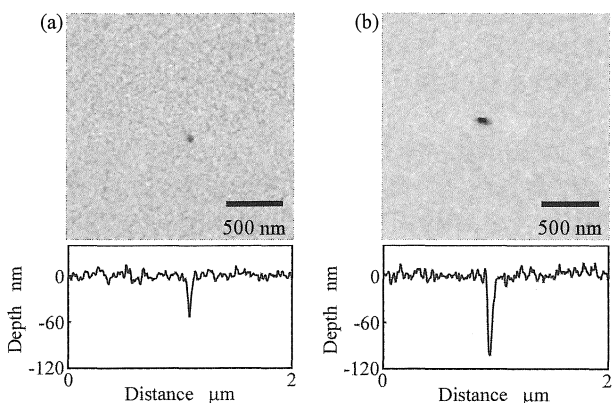


Fig.8 STM images of pit in bias voltage of (a) 3 V and (b) 5 V (tunnel current: 2 nA, fabricating time: 60 s)

その条件を表 1 に示す。なお、探針の初期位置および送り速度については、大気中の加工のため、水蒸気等の吸着の影響から正確な特定は困難である。STM 加工では、試料側を陽極とした場合を正バイアス、陰極とした場合を負バイアスと定義した場合、探針-試料間に印加する電圧を正バイアス時では穴加工、逆に負バイアス時では盛り上がり加工が可能¹⁴⁾だが、本研究では、ナノスケール穴加工法の確立を目的としているため、加工はすべて正バイアスで行った。加工形態の表面観察は、加工に用いたカーボンナノチューブ探針による STM 表面観察に

より行った。その条件はバイアス電圧 300 mV、トンネル電流 1 nA とした。加工後の深さ、穴径およびアスペクト比の決定は、断面プロファイルから、それぞれの最大値から求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 タングステン探針とカーボンナノチューブ探針の比較

最初に、カーボンナノチューブ探針を STM 加工に用いた場合の、加工形状への効果を検討した。対照探針として、従来 STM で用いられているタングステンを、電界研磨により曲率半径数十 ナノメートルに尖鋭化して比較した。加工条件はバイアス電圧 4 V、トンネル電流 2 nA、加工時間 60 s 一定とし、その結果を図 6 に示す。上図は STM 像、下図はその断面を示す。タングステン探針を用いて加工を行った場合は、先端曲率を反映した形態を有し、加工深さ 100 nm、穴径 790 nm であった。これに対して、カーボンナノチューブ探針を用いて加工を行った場合は、加工深さ 70 nm、穴径 76 nm で、ほぼ同一の加工深さに対し、穴径は約 1/10 以下に格段に微小化された。この結果からアスペクト比 (加工深さ/穴径) は、タングステン探針を用いた場合は 0.1、カーボンナノチューブ探針を用いた場合は 0.9 と算出され、カーボンナノチューブ探針によ

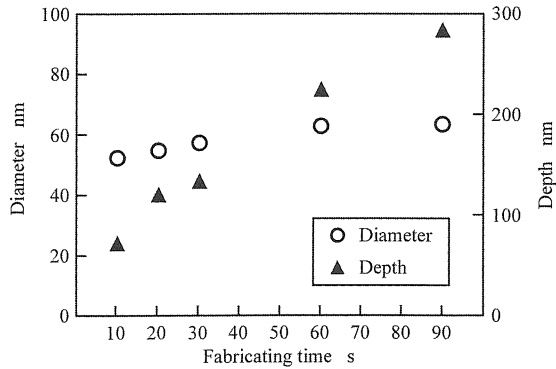


Fig.11 Diameter and depth of pit as a function of fabricating time (bias voltage: 3 V, tunnel current: 4 nA)

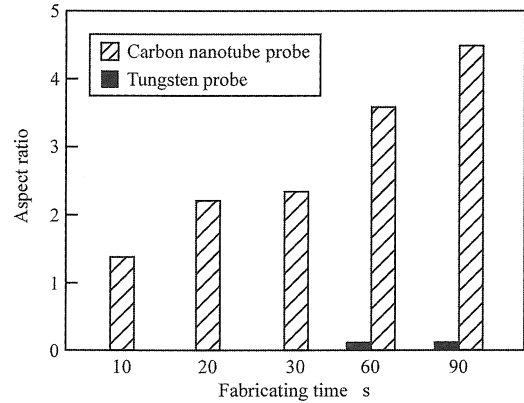


Fig.13 Aspect ratio of pit as a function of fabricating time (bias voltage: 3 V, tunnel current: 4 nA)

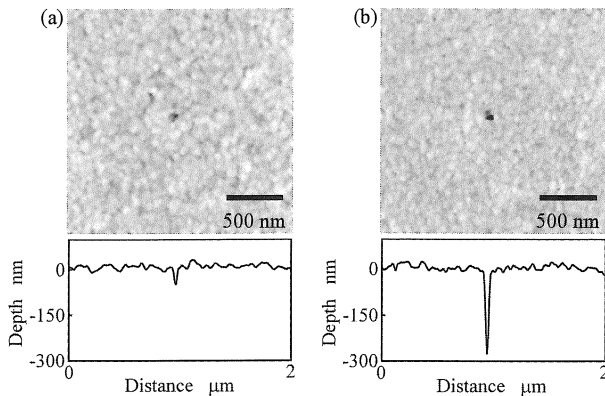


Fig.12 STM images of pit in fabricating time of (a) 10 s and (b) 90 s (bias voltage: 3 V, tunnel current: 4 nA)

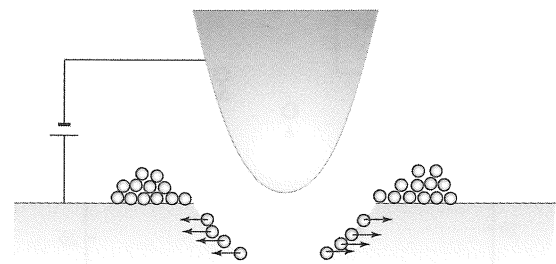


Fig.14 Schematic diagram of electromigration

る高アスペクト比加工の可能性が示された。

3.2 バイアス電圧依存性

STM による加工形態は、これまで報告されているようにバイアス電圧、トンネル電流および加工時間により変化する¹⁵⁾。そこで、バイアス電圧と加工深さおよび穴径の関係について検討するため、トンネル電流 2 nA、加工時間 60 s でバイアス電圧を変化させた。その結果を図 7 に示し、加工形態の変化の一例を図 8 に示す。加工深さおよび穴径はバイアス電圧の増加に比例して増加した。また、本実験においては 1 V と 2 V の間に閾値が存在することを確認した。この閾値は従来の探針を用いた場合とほぼ同一の値¹⁴⁾¹⁶⁾であった。

用いたカーボンナノチューブの直径が 20 ~ 30 nm であるため、加工穴径がこの値に近く、加工深さが深い条件が高アスペクト比加工に適切と判断し、以後の加工条件として 3 V 一定とした。なお、加工精度については、加工深さは ± 15 nm 以下、穴径は ± 10 nm 以下で、この値は以後の加工結果においてもほぼ同一であった。

3.3 トンネル電流依存性

次に、トンネル電流と加工深さおよび穴径との関係について検討するため、加工時間 60 s でトンネル電流を変化させた。その結果を図 9 に示す。加工深さはトンネル電流の増加に比例して増加したが、穴径はトンネル電流 1 ~ 4 nA では変化は見られなかった。しかし、その値を越えると穴径が増加した。その加工形態を図 10 に示す。明らか

な加工深さおよび穴径の増加が確認できる。従って、本実験においては、トンネル電流 4 nA が高アスペクト比加工に最適であると判断し、以後の加工条件として 4 nA 一定とした。

3.4 加工時間依存性

加工深さに大きく影響する加工時間依存性について検討した。その結果を図 11 に示し、加工形態の変化の一例を図 12 に示す。加工深さは加工時間の増加に伴い増加したが、穴径に大幅な変化はなかった。10 s から 90 s へと加工時間の増加に伴い、加工深さの大きな増加にもかかわらず、穴径の変化が小さい理由として、一次元的な構造を持つカーボンナノチューブを使用したことによる効果、さらに本実験では、先端閉口のカーボンナノチューブを用いていることから、先端からのトンネル電流が支配的となり、直径方向への影響よりも、深さ方向へ優先的に加工が進行したものと考えられる。この結果から、カーボンナノチューブ探針を用いた加工は、ナノスケールの加工穴径を維持したまま深さ方向への加工が可能であることが明らかとなった。

3.5 アスペクト比の検討

前節の結果をアスペクト比で表し、図 13 に示す。アスペクト比は加工時間の増加に伴い増加し、加工時間 90 s のとき加工深さ 286 nm、穴径 63 nm の最大アスペクト比 4.5 の加工が実現した。なお、このグラフの直線的な増加傾向から、加工時間の増加により更なる高アスペクト比

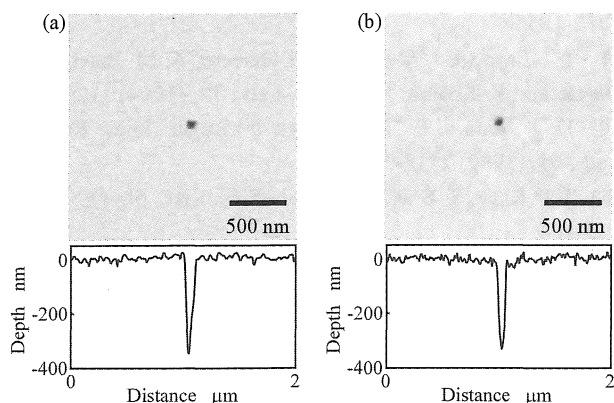


Fig.15 STM images of pit fabricated in (a) primary stage and (b) later stage (bias voltage: 3 V, tunnel current: 8 nA, fabricating time: 60 s)

加工が可能であると考えられる。また、タングステン探針を用いて、加工時間 60 s および 90 s で加工を行った場合のアスペクト比も同図に記載するが、共に 0.1 とカーボンナノチューブ探針を用いた場合に比べはるかに小さい。この結果から、カーボンナノチューブ探針は、タングステン探針を用いた場合の 45 倍の高アスペクト比加工が実現でき、高アスペクト比ナノスケール加工に有効であった。

3.6 加工原理の検討

STM 加工におけるその原理として主なものに、機械的接触⁹⁾、エレクトロマイグレーション¹⁷⁾¹⁸⁾および電界蒸発¹⁰⁾¹¹⁾の可能性が現在検討されている。本実験でのバイアス電圧、トンネル電流および加工時間の増加に伴い加工量が増加する傾向は、従来の探針を用いた加工においても確認されており¹⁵⁾、電圧閾値についてもほぼ等しい値¹⁴⁾¹⁶⁾であったことから、カーボンナノチューブによる加工原理は従来の探針を用いた場合と同一と考えられる。本実験では電圧閾値が存在したため、機械的な加工ではなく、エレクトロマイグレーションか、または電界蒸発と考えられる。エレクトロマイグレーションが主な加工原理と考えられる場合、正バイアスによる加工では穴周辺に盛り上がり形成されると報告されている¹⁷⁾。これを模式図で表したものを図 14 に示す。探針からの電子の運動量により、Au 原子が膜内または表面に移動すると考えられる。しかし、この実験により得られた加工形態を図 8、10 および 12 に示すが、何れの結果においても穴周辺に盛り上がりは確認されなかった。さらに膜内への移動を考えた場合、粒界などの再構成を考慮してもその移動量には限界があり、加工穴近傍での表面形態の変化が観察されるはずである。しかし本実験では、加工時間の増加に伴い加工深さが増加しても表面形態の変化がないことから、エレクトロマイグレーションである可能性は低い。一方、カーボンナノチューブの先端は、10 nm 程度の曲率半径を持ち、大きな電界集中が期待されるため、本実験では電界蒸発による加工が支配的であると推測できる。しかし、これは、電圧・電流と加工量の変化を明解に説明するものではなく、より詳細な結論を導き出すには電子顕微鏡による微細構造観察が必要である。

3.7 カーボンナノチューブ探針による加工形態の再現性

カーボンナノチューブ探針の応用に際し、加工の再現性は重要である。この評価を、同一探針を用いて、加工およ

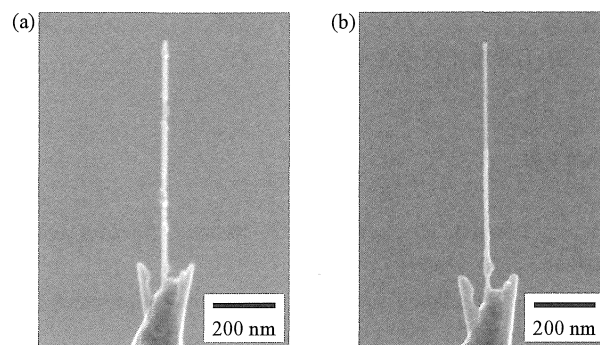


Fig.16 SEM images of CNT probe (a) before fabrication and (b) after fabrication

び表面観察を合わせて 50 回行い、その初期と後期に得られた加工形態の比較により行った。その結果を図 15 に示す。加工条件はバイアス電圧 3 V、トンネル電流 8 nA、加工時間 60 s によるもので、両者の加工形態に大きな違いはなく、再現性が高いことは明らかである。また、引き上げ法による取り付け直後と、加工後の探針の SEM 像を図 16 に示す。突出したカーボンナノチューブ長さ、形態に変化がないことから、消耗はなく耐久性は十分高いものと判断できた。また、加工後のカーボンナノチューブの先端が 350 nm 程度細く観察されるが、この長さは、上記条件の穴の深さに対応するもので、付着していた分散液の溶媒が加工中に除去されたものと考えられる。このことは、加工深さの評価の信頼性を実証するものである。

以上、カーボンナノチューブ探針による高アスペクト比ナノスケール穴加工を実現した。今後、探針に直径 1 nm の単層カーボンナノチューブを用いた更なる微細加工、MEMS、NEMS への応用可能な材料へのカーボンナノチューブ加工の可能性の検討、および電子顕微鏡による加工原理の解明を行う。

4. 結言

カーボンナノチューブ探針を用いた STM 加工において、バイアス電圧、トンネル電流および加工時間をそれぞれ変化させて、高アスペクト比ナノスケール穴加工への検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) カーボンナノチューブ探針を利用した加工により、穴径 76 nm とタングステン探針による加工の 1/10 以下に微小化できた。
- (2) バイアス電圧、トンネル電流および加工時間と加工形状の相関を明らかにし、高アスペクト比加工の最適条件を明確にした。
- (3) 本実験において、バイアス電圧 3 V、トンネル電流 4 nA、加工時間 90 s で、加工深さ 286 nm、穴径 63 nm、アスペクト比 4.5 の穴加工が実現し、従来のタングステン探針に対し、45 倍向上した。
- (4) カーボンナノチューブ探針による STM 加工の原理は、加工形態および加工時間依存性の結果から電界蒸発による加工が支配的であると推測した。

(5) カーボンナノチューブ探針の耐久性はきわめて高く, 加工形態の再現性を明確にした。

参考文献

- 1) A. Bertsch, H. Lorenz and P. Renaud: *Sensors and Actuators*, 73, (1999) 14-23.
- 2) A. L. Bogdanov and S. S. Peredkov: *Microelectro Engineering*, 53, (2000) 493-496.
- 3) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh and H. Asoh: *Appl. Phys. Lett.*, 71, 19 (1997) 2770-2772.
- 4) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.*, 49, (1982) 57-61.
- 5) G. Binning and C. F. Quate: *Phys. Rev. Lett.*, 56, (1986) 930-933.
- 6) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, B. S. Swartzentruber: *Nature*, 325, (1987) 419-421.
- 7) D. M. Eigler, E. K. Schweizer: *Nature*, 344, (1990) 524-526.
- 8) J. I. Pascual, J. Méndez, J. G. Herrero, A. M. Baró, N. García and V. T. Binh: *Phys. Rev. Lett.*, 71, (1993) 1852-1855.
- 9) J. I. Pascual, J. Méndez, J. G. Herrero, A. M. Baró, N. García and V. T. Binh: *Phys. Rev. Lett.*, 72, (1994) 1129.
- 10) H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar: *Phys. Rev. Lett.*, 65, (1990) 2418-2421.
- 11) J. P. Rabe, S. Buchholz: *Appl. Phys. Lett.*, 58, (1991) 702-704.
- 12) S. Iijima: *Nature*, 354, (1991) 56-58.
- 13) 2004年度精密工学学会春季大会学術講演会にて発表.
- 14) K. Bessho, S. Hashimoto: *Appl. Phys. Lett.*, 65, 17 (1994) 2142-2144.
- 15) 木下正臣, 小竹茂夫, 鈴木泰之, 妹尾允史: 日本機械学会東海支部第50期総会講演会講演論文集, (2001) 243-244.
- 16) 鈴木康二, 猪田岳司, 小竹茂夫, 鈴木泰之: 日本機械学会東海支部第51期総会講演会講演論文集, (2002) 205-206.
- 17) M. Ohto, S. Yamaguchi and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, (1995) 694-697.
- 18) 小竹茂夫, 鈴木康二, 鈴木泰之, 妹尾允史: 砥粒加工学会誌, 46, 6 (2002) 290-293.